

# <sup>12</sup>European Patent

<sup>11</sup> 0 628 616 A1

<sup>51</sup>Int. Cl.5: C09J 7/00, C09J 4/06  
A61L 15/58

<sup>21</sup>Application Number: 94106388.5

<sup>22</sup>Application Date: 04/25/94

<sup>30</sup>Priority: 05/15/93 DE 4316317

<sup>43</sup>Publication Date of the Application:  
12/14/94 Patent Bulletin 94/50

<sup>84</sup>Named Contracting States: AT BE  
CH DE DK ES FR GB GR IE IT  
LI LU NL PT SE

<sup>71</sup>Patent Holder: Lohmann GmbH & Co. KG  
Irlicher Strasse 55  
D-56567 Neuwied (DE)

<sup>72</sup>Inventor: Czech, Zbigniew  
Rostocker Strasse 10  
D-56075 Koblenz (DE)  
Inventor: Blum, Walter  
Kurtrierer Strasse 2  
D-56567 Neuwied (DE)

<sup>74</sup>Representative: Flaccus, Rolf-Dieter, Dr.  
Patent Attorney  
Sperlingsweg 32  
D-50389 Wesseling (DE)

<sup>54</sup> Unsupported adhesive tapes with different adherence on either side and process for their manufacture.

<sup>57</sup> Described are adhesive tapes with different adherence on either side, which are unsupported and which can be prepared from a mixture of solvent-free UV-curable polymers containing carboxyl groups with polyfunctional (methacrylates)<sup>1</sup> or acrylate oligomers activatable by radiation, and a photoinitiator, through UV-irradiation after being spread on a surface, a process for their manufacture and their application.

---

<sup>1</sup>should be (meth)-acrylates.

The present invention concerns carrier-free adhesive tapes with different adherence on either side and their manufacture by means of UV-radiation, as well as their use as self-adhesive labels, protective foils or unsupported adhesive bandages.

Double-sided adhesive tapes with different adherence on either side are already known, however, only with layered carriers. The disadvantage of the construction containing a carrier lies, among other [things], in that the manufacturing process for such adhesive tapes cannot occur through the direct coating of the adhesive layers onto the carrier, and thus the production is only possible with multiple steps in the more expensive transfer process. In comparison to unsupported systems, these supported double-sided adhesive tapes have a certain stiffness, difficulties in adapting to the surface to be covered [with adhesive tape] and lower thermal stressability.

In certain areas of application such as, for example, self adhesive protective foils for the automotive industry for covering the body of cars, it is extremely important to carefully cover the entire surface of particularly the uneven parts of the body. Due to their stiffness, the adhesively equipped PE- or PP-foils used until now fulfill this goal in an only in a limited manner.

The use of unsupported adhesive tapes with different adherence on either side, which are characterized by viscoelasticity and drape and which have the ability to adapt to uneven surfaces, offers itself for this case.

Protective foils also have broad applicability in the covering of numerous furniture and sporting goods. The protective foils are also used for the processing of metal plates, for example, during deep-drawing where they are deep-drawn with the metal.

Equally well imaginable are self-adhesive labels on unsupported adhesive tapes, where one side is adjusted to be non-adhesive. This side is characterized by a good printability. Furthermore, this side of the label can be written on and subsequently handled without problems.

An interesting area is formed by the use of the unsupported adhesive tapes with different adherence on either side (one side is adjusted to be non-adhesive) in the manufacture of unsupported adhesive bandages. In comparison to commercial adhesive bandages, where a hot melt or an adhesive mass containing solvent is coated onto a woven, non-woven or a foil by means of a time consuming and expensive process, the unsupported adhesive bandages are characterized by a simple structure.

JP 3 252 484 describes the manufacturing process for a double-sided [adhesive] tape with different adherence on either side, where a polymer carrier is coated with different UV-cross-linkable adhesive masses.

Double-sided adhesive tapes with one tack-free adhesive layer are known from EP 0 197 662. The ability of the one adhesive layer to be tack-free was achieved through a cross-linking of the basic polymer containing carboxyl groups with polyvalent cations.

This adhesive tape structure shows the typical disadvantages for supported, double-sided adhesive tapes such as stiffness and insufficient elasticity. Due to the reaction between polyvalent cationic substances with carboxyl groups, the preparation from a solvent-free system cannot occur.

The object of the present invention is thus to provide unsupported adhesive tapes freed of the above disadvantages, with different adherence on either side, and a process for their manufacture.

The means for attaining the object of the invention are adhesive tapes with different adherence on either side, characterized in that they are unsupported and that they may be prepared from a mixture of solvent-free UV-cross-linkable polymers containing carboxyl groups, with polyfunctional (meth)-acrylates or acrylate oligomers activatable by radiation, and a photoinitiator, through UV-irradiation after being spread on a surface.

Surprisingly it can be determined that the irradiated side is strongly adherent and that the other side of the tape is only very poorly adherent.

According to the invention, such a UV-curable polymer containing carboxyl groups is preferred which may be prepared by polymerization from the following components:

- 40 to 90 wt.% of one or several alkyl(meth)acrylates with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue
- 5 to 40 wt.% of one or several alkyl(meth)acrylates with 1 to 3 C-atoms in the alkyl residue
- 1 to 30 wt.% of one or several (meth)acrylates containing hydroxyl groups
- 0.05 to 25 wt.% of one or several acrylic acids
- 0.01 to 5 wt.% of one or several polymerizable photoinitiators.

Suitable alkyl(meth)acrylates with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue are chosen from the group of butyl-, pentyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, 2-ethylhexyl-, isooctyl-, 2-methylheptyl-, nonyl-, decyl-, and/or dodecyl-(meth)acrylate. Particularly preferred are isodecylacrylate, 2-ethylhexylacrylate and butylacrylate, which can be copolymerized without problems up to high degrees of conversion.

In consideration for alkyl(meth)acrylates with 1 to 3 C-atoms in the alkyl residue are especially methacrylate, methylmethacrylate, ethylacrylate, ethylmethacrylate, propylacrylate and/or propylmethacrylate, where methylacrylate and ethylacrylate are particularly suitable. The acrylates mentioned influence in a particularly positive way the resistance of the adhesive tapes manufactured according to the present invention against plasticizers.

The hydroxyalkyl(meth)acrylates are preferred as (meth)acrylates containing hydroxyl groups, i.e., the esters of the (meth)acrylic acid, especially 2-hydroxyethyl-(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl(meth)acrylate, 3-hydroxypropyl(meth)acrylate and/or 4-hydroxybutyl-(meth)acrylate, which may be used by themselves or in combination.

Preferred as acrylic acid are the (meth)acrylic acid,  $\beta$ -acryloyloxypropanoic acid, vinylacetic acid, trichloroacrylic acid, dimethylacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, aconitic acid and/or itaconic acid. Especially preferred are the acrylic acid,  $\beta$ -acryloyloxypropionic acid and trichloroacrylic acid.

The polymerizable photoinitiators, which built into the main chain in the finished polymer, form centers for cross-linking activated by UV, advantageously consist of derivatives of either acetophenone or benzophenone that may be used individually or mixed together. Especially preferred are 4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-ketone and 4-methoxy-4'-acryloyloxybenzophenone.

The UV-curable polymer containing carboxyl groups is formulated in essentially known ways from aforementioned starting monomers (alkyl(meth)acrylate, (meth)acrylate containing hydroxyl groups, acrylic acid, polymerizable photoinitiator) by means of a polymerization process in ethylacetate.

AIBN in a concentration of 0.4 wt.% served as radical former. The resulting polymers with a solids content of 50 wt.% have at room temperature a viscosity of 1.0 to 3.0 Pa · s.

The removal of the solvents (ethyl acetate) by distillation occurs at first at normal pressure and then in a 20 mm Hg vacuum. The content of volatile components (drying for 2 h at 125°C) was below 1.5 wt.%. The resulting solvent-free polymer at 150°C can be coated and has at this temperature a viscosity of 0.7 to 5.0 Pa · s depending on the starting formulation.

Polyfunctional acrylates or urethane-acrylates, polyester-acrylates and/or polyether-acrylates are preferably used as polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylates or acrylate oligomers. Especially preferred are polyfunctional acrylates such as 1,6-hexanedioldiacrylate, pentaerythritoltriacylate, and polyfunctional urethane-acrylates, polyester-

acrylates or polyether-acrylates are prepared through the conversion of corresponding urethanes, polyesters or polyethers containing hydroxyl groups with acryloylchloride.

The subject of the present invention is also a process for the manufacture of unsupported adhesive tapes with different adherence on either side according to claim 11.

Radical photoinitiators suitable for the polymerization, which are added to the UV-curable polymer containing carboxyl groups, are chosen from the group of the benzil derivatives, benzoin derivatives, benzophenones, dialkylacetophenones, hydroxyalkylphenones,  $\alpha$ -acyloxymester,  $\alpha$ -haloketones, thioxanthenes, fluorenone derivatives and/or Michler's ketone.

The polyfunctional (meth)acrylate or acrylate oligomers activatable by radiation is added to the UV-curable polymer containing carboxyl groups in amounts of 5 to 25 wt.% and the radical photoinitiator in an amount of 0.1 to 6 wt.% relative to the amount of polymer.

The thickness of the layer formed by the solvent-free UV-cross-linkable polymer, including the polyfunctional (meth)acrylate or oligomeric acrylate activatable by radiation, and photoinitiator, lies in the range of 0.01 to 2.0 mm, preferably 0.05 to 1.0 mm.

Photoinitiators particularly preferred for the shortening of the time/the UV-initiated polymerization are, among others, benzophenone, Michler's ketone and 1-hydroxycyclohexylphenyl-ketone.

By choosing the suitable radiation source, type and concentration of the photoinitiator, as well as the functionality and reactivity of the polymerizable photoinitiator and the polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylate or acrylate oligomer, the periods of irradiation and the related speeds of coating may be adjusted. The irradiation is performed with a UV-lamp, UV-laser or sun light.

The solvent-free, UV-cross-linkable polymer containing carboxyl groups is homogenized at RT with a polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylate or acrylate oligomer and with a radical photoinitiator. The viscosity at RT of the mixture obtained this way lies at 0.5 to 2.5 Pa · s and is most suitable for the coating process.

The coating may be by direct application, e.g., by doctor, rolls, roll-coating or by means of nozzles. In the indirect application, i.e., in the transfer molding<sup>2</sup> the polymer containing polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylate or acrylate oligomer and a radical photoinitiator is first coated in the usual way on a adhesively finished carrier, e.g., silicone

---

<sup>2</sup>German word *Transferverfahren* would be *transfer molding* or *transfer process*. In the document, the authors wrote *transverfahred* which is meaningless.

treated paper, silicone treated foil, [then] irradiated and rolled up as an unsupported adhesive tape with covering.

The unsupported adhesive tapes with different adhesion on either side, obtained through the process according to the invention are used in the manufacture of self-adhesive protective foils, labels and unsupported adhesive bandages.

The invention is explained as follows by means of the following examples:

Example 1:

100 g of a solvent-free UV-cross-linkable polymer containing carboxyl groups, [comprising] 85 wt.% 2-ethylhexylacrylate, 5 wt.% methylacrylate, 6 wt.% acrylic acid, 1 wt.% 2-hydroxy-ethyl acrylate and 3 wt.% 4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-ketone were mixed with 20 g of the polyfunctional oligomer acrylate Uvecryl 220 and 2 g of the photoinitiator Irgacure 184. (viscosity at RT: 1.8 Pa · s), coated on a adhesively finished foil with approx. 200 µm and cross-linked through irradiation with a UV-lamp. The dimensions of the sample irradiated by the UV-lamp are 50 mm × 150 mm. The following conditions were maintained during the UV-irradiation:

|                              |                                  |
|------------------------------|----------------------------------|
| UV-Source                    | UV-lamp UVRC 500 (Output: 500 W) |
| Time of irradiation:         | 20 seconds                       |
| Irradiation distance:        | 50 mm                            |
| (UV-lamp/irradiated surface) |                                  |

An unsupported adhesive tape resulted with different adhesion on either side, with excellent thermal stressability and extensive resistance against organic solvents. The irradiated side of the adhesive tape has a much stronger adhesion than the other side of the adhesive tape. The values for the adhesiveness at 20\_C determined according to AFERA 4001 lie at 7.5 N (irradiated side) and at 1.0 N (other side). The values for the adhesiveness at 70\_C determined according to AFERA 4015 lie at 5.5 N (irradiated side) and at 0.5 N (other side). The 25 mm × 25 mm large sample did not dissolve after storage for one week in acetone.

Examples 2 to 16:

The polymers obtained according to the specifications from Example 1 using the starting components listed in the Tables 1 and 2 are coated after being mixed and exposed to UV-radiation.

The test results for the unsupported adhesive tapes resulting from this, having a thickness of 200  $\mu\text{m}$  for all examples, are summarized in Table 3.

#### Example 17:

This example concerns the use of the adhesive tape according to the invention as a protective foil. Three unsupported adhesive strips [with the dimensions of] 15 mm  $\times$  100 mm were cut from the sample prepared according to Example 1 and placed with the entire surface against the substrates: glass, PP and PE. The adhesiveness was tested (according to AFERA 4015) after 10', 1 h, 24 h and 7 days. The values for the adhesiveness are summarized in table format:

| Contact time | Adhesiveness to... [N/15 mm] |     |     |
|--------------|------------------------------|-----|-----|
|              | Glass                        | PP  | PE  |
| 10'          | 3.5                          | 2.5 | 1.5 |
| 1 h          | 4                            | 2.5 | 2   |
| 24 h         | 4.5                          | 3   | 2.5 |
| 1 week       | 4.5                          | 3   | 2.5 |

The adhering unsupported adhesive tape can be removed from all these tested materials without problems and residue-free. For the substrates used here, the adhesiveness values measured as a function of the time of adherence lie at a relatively constant level, which, among other [things], predestines such unsupported adhesive tapes for the application as protective foils.

#### List of abbreviations

|       |                                      |
|-------|--------------------------------------|
| APS   | - $\beta$ -acryloyloxypropionic acid |
| AS    | - acrylic acid                       |
| BA    | - butyl acrylate                     |
| BP    | - benzophenone                       |
| EA    | - ethyl acrylate                     |
| 2-EHA | - 2-ethylhexyl acrylate              |
| HDAA  | - 1,6-hexanedioldiacrylate           |

|        |   |
|--------|---|
| 2-HEA  | - 2-hydroxyethyl acrylate   |
| 2-HPA  | - 2-hydroxypropyl acrylate  |
| 2-HPMA | - 2-hydroxypropylmethacrylate   |
| I 184  | - Irgacure 184 (photoinitiator of the Ciba-Geigy Co.: 1-hydroxy-cyclohexylphenyl-ketone)            |
| IDA    | - isodecylacrylate  |
| MA     | - methylacrylate  |
| MABP   | - 4-methoxy-4'-acryloyloxybenzophenone  |
| MK     | - Michler's ketone  |
| P 36   | - Uvecryl 36 (photoinitiator of the UCB Co. based on benzophenone)                                  |
| PETA   | - pentaerythritoltriacylate   |
| TCIAS  | - trichloroacrylic acid   |
| U 220  | - Uvecryl 220 (hexafunctional urethane acrylate of the UCB Co.)                                     |
| ZLI    | - photoinitiator of the Ciba-Geigy Co. (4-(2-acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-ketone) |

Table 1: Composition of the UV-cross-linkable polymers containing carboxyl groups

| C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> Alkyl(meth)-acrylate [wt. %] |       |    | C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> Alkyl (meth)-acrylate [wt. %] |    | Hydroxy (meth)-acrylate [wt. %] |       |        | Acrylic acid [wt. %] |       |     | Polymerizable photoinitiator [wt. %] |      |      |
|--|-------|----|--|----|---------------------------------|-------|--------|----------------------|-------|-----|--------------------------------------|------|------|
| IDA  | 2-HEA | BA | MA   | EA | 2-HEA                           | 2-HPA | 2-HPMA | AS                   | TCIAS | APS | ZLI 3331                             | P 36 | MADP |
| 61   | -     | -  | 29   | -  | -                               | 1     | -      | 6                    | -     | -   | 3                                    | -    | -    |
| -  | 60    | 20 | -  | 10 | 6                               | -     | -      | -                    | 3     | -   | -                                    | -    | 1    |
| -  | 40    | -  | -  | 30 | -                               | -     | 20     | -                    | -     | 5   | -                                    | 5    | -    |
| -  | -     | 58 | 5  | 5  | 10                              | 5     | -      | 15                   | -     | -   | 2                                    | -    | -    |
| -  | 52.5  | -  | 15   | -  | -                               | -     | 30     | 2                    | -     | -   | 0.5                                  | -    | -    |
| 40   | -     | -  | -  | 25 | -                               | 25    | -      | -                    | -     | 7   | -                                    | 2    | 1    |
| 51   | -     | -  | 20   | -  | 15                              | -     | 5      | -                    | 5     | -   | -                                    | 4    | -    |
| -  | -     | 82 | 5  | -  | 5                               | -     | -      | 6.5                  | -     | -   | -                                    | -    | 1.5  |
| -  | 68    | -  | -  | 7  | -                               | 12.5  | -      | 8                    | 2     | -   | 2.5                                  | -    | -    |
| 35   | -     | 35 | 10   | -  | -                               | -     | 11     | 3                    | -     | 4   | -                                    | -    | 2    |
| 20   | 40    | -  | -  | 10 | 20                              | -     | -      | -                    | 7     | -   | 1                                    | 2    | -    |
| -  | 60    | -  | 15.5   | -  | 5                               | -     | 10     | 2                    | 6     | -   | 1.5                                  | -    | -    |
| 40   | -     | 40 | -  | 6  | -                               | 8     | -      | 1                    | -     | -   | -                                    | -    | 5    |
| 70   | -     | -  | -  | 19 | 3                               | -     | -      | 3                    | -     | 3   | 1                                    | -    | 1    |
| -  | 50    | -  | -  | 28 | -                               | -     | 16     | 3                    | 1     | -   | 2                                    | -    | -    |



Table 2: Formulations of the UV-irradiatable mixtures

| Polymer<br>from<br>Example | Polyfunctional radiation activatable<br>(meth)acrylate oligomer [wt. %] |          |      | Photoinitiator [wt. %] |       |     |
|----------------------------|---|----------|------|------------------------|-------|-----|
|                            | U 220   | HDDA 179 | PETA | BP                     | I 184 | MK  |
| 2                          | 15  | -        | -    | -                      | 2     | -   |
| 3                          | 5   | 5        | -    | -                      | -     | 1   |
| 4                          | 20  | -        | 5    | 3                      | -     | -   |
| 5                          | -   | 15       | -    | -                      | 2.5   | -   |
| 6                          | -   | -        | 12   | -                      | -     | 2   |
| 7                          | 7   | -        | -    | 6                      | -     | -   |
| 8                          | 25  | -        | -    | 0.5                    | -     | -   |
| 9                          | 5   | 10       | 5    | 1                      | 1.5   | -   |
| 10                         | -   | -        | 20   | -                      | 3     | -   |
| 11                         | -   | 6        | 4    | -                      | 1     | 1   |
| 12                         | 13  | -        | -    | 5                      | 9     | -   |
| 13                         | 20  | -        | -    | -                      | 0.8   | 0.2 |
| 14                         | 15  | 2        | 3    | 2.5                    | -     | -   |
| 15                         | -   | -        | 15   | -                      | 2.5   | 0.5 |
| 16                         | 18  | -        | 2    | -                      | -     | 2.5 |

Table 3

| Measured properties of the unsupported adhesive tapes |   |      |            |      |                        |
|---|---|------|------------|------|------------------------|
| Example   | Adherence (according to AFERA 4015) [N] |      |            |      | Resistance to acetone* |
|   | irradiated side                         |      | other side |      |                        |
|   | 20_C                                    | 70_C | 20_C       | 70_C |                        |
| 2   | 12                                      | 8.5  | 3.5        | 2    | good                   |
| 3   | 18.5                                    | 9.5  | 4.5        | 3    | good                   |
| 4   | 8                                       | 6.5  | 2          | 1.5  | good                   |
| 5   | 13                                      | 8    | 3.5        | 2.5  | good                   |
| 6   | 15                                      | 10   | 4          | 2    | good                   |
| 7   | 11.5                                    | 7    | 2.5        | 1.5  | good                   |
| 8   | 10.5                                    | 6    | 2          | 1    | good                   |
| 9   | 21                                      | 13.5 | 6          | 3.5  | good                   |
| 10  | 16                                      | 10   | 5          | 3.5  | good                   |
| 11  | 14.5                                    | 9.5  | 3.5        | 2    | good                   |
| 12  | 11                                      | 7.5  | 2.5        | 1.5  | good                   |
| 13  | 9                                       | 6.5  | 1.5        | 1    | good                   |
| 14  | 10.5                                    | 6    | 2          | 1.5  | good                   |
| 15  | 13                                      | 9.5  | 4.5        | 2    | good                   |

|    |      |   |   |     |      |
|----|------|---|---|-----|------|
| 16 | 12.5 | 9 | 4 | 2.5 | good |
|----|------|---|---|-----|------|

\*) A sample (25 mm × 25 mm) is cut from the unsupported adhesive tape and stored at RT for one week in acetone. The loss of material, i.e., the solubility or else the increase in volume (swelling capacity) of the tested material in acetone was evaluated visually.

The experimental determination of the adhesion at 20\_C and 70\_C of the directly irradiated and the bottom side of the unsupported adhesive tape, as well as its resistance against acetone unambiguously showed that the final products according to the invention are characterized by a good thermal stressability and extensive resistance against organic solvents (acetone). No dissolution had occurred after a 7 day storage in acetone.

#### Patent claims

1. Adhesive tapes with different adhesiveness on either side, characterized in that they are unsupported and [that they] are obtainable from a mixture of solvent-free UV-cross-linkable polymers containing carboxyl groups, with polyfunctional, radiation activatable (methacrylates) or acrylate oligomers, and a photoinitiator, by UV-irradiation after being spread on a surface.
2. Adhesive tapes according to claim 1, characterized in that the irradiated side is more adherent than the other side of the tape.
3. Adhesive tapes according to one or several of the previous claims, characterized in that the solvent-free UV-cross-linkable polymer containing carboxyl groups is formed by
  - 40 to 90 wt.% of one or several alkyl(meth)acrylates with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue
  - 5 to 40 wt.% of one or several alkyl(meth)acrylates with 1 to 3 C-atoms in the alkyl residue
  - 1 to 30 wt.% of one or several (meth)acrylates containing hydroxyl groups
  - 0.05 to 25 wt.% of one or several acrylic acids
  - 0.01 to 5 wt.% of one or several polymerizable photoinitiators.
4. Adhesive tapes according to claims 1 to 3, characterized in that the alkyl(meth)acrylate with 4 to 12 C-atoms in the alkyl residue may be chosen from the group of butyl-, pentyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, 2-ethylhexyl-, isooctyl-, 2-methylheptyl-, nonyl-, decyl- and/or dodecyl(meth)acrylate.

5. Adhesive tapes according to one or several of the claims 1 to 4, characterized in that the alkyl(meth)acrylate with 1 to 3 C-atoms in the alkyl residue is a methyl(meth)acrylate, ethyl(meth)acrylate and/or propyl(meth)acrylate.
6. Adhesive tapes according to one or several of the claims 1 to 5, characterized in that a 2-hydroxyethyl(meth)acrylate, 2-hydroxypropyl(meth)acrylate, 3-hydroxypropyl(meth)acrylate and/or 4-hydroxybutyl(meth)acrylate is used as a (meth)acrylate containing hydroxyl groups.
7. Adhesive tapes according to one or several of the claims 1 through 6, characterized in that (meth)acrylic acid,  $\beta$ -acryloyloxypropionic acid, vinylacetic acid, trichloroacrylic acid, dimethylacrylic acid, crotonic acid, fumaric acid, aconitic acid and/or itaconic acid are used as acrylic acids.
8. Adhesive tapes according to one or several of the claims 1 through 7, characterized in that the polymerizable photoinitiator is chosen from the group of the acetophenones and/or benzophenones.
9. Adhesive tapes according to one or several of the claims 1 to 8, characterized in that polyfunctional acrylates or urethane-acrylates, polyester-acrylates and/or polyether-acrylates are used as a polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylate or acrylate oligomer.
10. Adhesive tapes according to one of the claims 1 to 9, characterized in that the concentration of the polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylate or acrylate oligomer is 5 to 25 wt.% relative to the amount of the polymer.
11. Process for the manufacture of unsupported adhesive tapes with different adhesion on either side according to one or several of the previous claims, through mixing of solvent-free UV-cross-linkable polymers containing carboxyl groups with polyfunctional, radiation activatable (meth)acrylates or acrylate oligomers and a photoinitiator, application on a surface and UV-irradiation of this mixture.
12. Process according to claim 11, characterized in that a photoinitiator is used out of the group of the benzyl derivatives, benzoin derivatives, benzophenone, dialkoxyacetophenone, hydroxyalkylphenone,  $\alpha$ -acyloxymester,  $\alpha$ -haloketone, thioxanthone, fluorenone derivatives and/or Michler's ketone.

13. Process according to one or several of the claims 11 and 12, characterized in that the photoinitiator is used in a concentration of 0.1 to 6.0 wt.% relative to the amount of the polymer.
14. Process according to one or several of the claims 11 to 13, characterized in that the UV-irradiation is performed with a UV-lamp, UV-laser or sun light.
15. Use of the unsupported adhesive carrier with different adhesion on either side according to one or several of the previous claims for the preparation of self-adhesive labels, protective foils and unsupported adhesive bandages.

# Eur pean Research Report

Number of the Application

EP 94 10 6388

| Relevant Documents  |   |   |   |
|---|---|---|---|
| Category  | Characteristics of the document with declaration, as required, of the pertinent parts   | Related Claims  | Classification of the Application (Int. Cl.5) |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9236,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 92-295733<br>& JP-A-4 2-2 586 (NITTO DENKO CORP) 23.<br>July 1992<br>* Summary * | 1,11,13,15  | C09J7/00<br>C09J4/06<br>A61L15/58             |
| A   | EP-A-0 194 706 (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES)<br>* Summary *   | 1,3   |   |
| A   | GB-A-2 048 274 (NATIONAL STARCH)  | 1   |   |
| A   | EP-A-0 313 071 (NICHIBAN CO LTD.)   | 3   |   |
| A   | EP-A-0 084 220 (MINNESOTA MINING AND MFG. COMPANY)<br>* Page 3, line 1- line 5 *<br>* Page 5, paragraph 2 *   | 3   |   |
| A,D   | EP-A-0 197 662 (MINNESOTA MINING AND MFG. COMPANY)  |   | Research Subject Area<br>(Int. Cl.5)          |
| The research report under consideration was performed for all patent claims   |   |   | C09J  |
| Research location<br>DEN HAAG   |   | Date of completion of the research<br>August 30, 1994 | Examiner<br>Girard, Y                         |
| <b>CATEGORIES OF THE NAMED DOCUMENTS:</b><br><br>X: of special importance in itself<br>Y: of special importance in relation to another publication in the same category<br>A: technological background<br>O: non-written revelation<br>P: intermediate literature<br>T: theories or principles on which the invention is based<br>E: older patent document, that however was published simultaneously with or after the application date.<br>D: document quoted in the application<br>L: document quoted elsewhere<br><br>&: member of the same patent family, corresponding document |   |   |   |



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 628 616 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **94106388.5**

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>: **C09J 7/00, C09J 4/06,  
A61L 15/58**

(22) Anmeldetag: **25.04.94**

(30) Priorität: **15.05.93 DE 4316317**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**14.12.94 Patentblatt 94/50**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE**

(71) Anmelder: **Lohmann GmbH & Co. KG**  
**Irlicher Strasse 55**  
**D-56567 Neuwied (DE)**

(72) Erfinder: **Czech, Zbigniew**  
**Rostocker Strasse 10**  
**D-56075 Koblenz (DE)**  
Erfinder: **Blum, Walter**  
**Kurtrierer Strasse 2**  
**D-56567 Neuwied (DE)**

(74) Vertreter: **Flaccus, Rolf-Dieter, Dr.**  
**Patentanwalt**  
**Sperlingsweg 32**  
**D-50389 Wesseling (DE)**

(54) **Trägerlose Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten und Verfahren zu ihrer Herstellung.**

(57) Es werden Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten, die trägerlos sind und aus einer Mischung von lösemittelfreien carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzbaaren Polymerisaten mit multifunktionellen strahlenaktivierbaren (Methacrylaten) oder Acrylatoligomeren und einem Fotoinitiator nach flächiger Verteilung durch UV-Strahlung herstellbar sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung beschrieben.

**EP 0 628 616 A1**

Die vorliegende Erfindung betrifft trägerlose Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten und deren Herstellung mittels UV-Strahlen sowie deren Verwendung als selbstklebende Etiketten, Schutzfolien oder trägerlose Pflaster.

Doppelseitige Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten sind schon bekannt, allerdings nur mit schichtförmigen Trägern. Der Nachteil der trägerhaltigen Konstruktion liegt u.a. darin, daß der Herstellungsprozeß solcher Klebebänder nicht durch das direkte Auftragen von Haftklebeschichten auf den Träger erfolgen kann und somit die Produktion nur durch mehrere Schritte im teureren Transferv Verfahren möglich ist. Diese trägerhaltigen doppelseitigen Haftklebebänder weisen im Vergleich zu trägerlosen Systemen eine gewisse Steifigkeit, Anpassungsschwierigkeiten zur zu verklebenden Oberfläche und geringere thermische Belastbarkeit auf.

Bei bestimmten Anwendungsfeldern wie beispielsweise bei selbstklebenden Schutzfolien für die Automobilindustrie für die Abdeckung von Autokarosserien, ist es enorm wichtig, besonders die unebenen Karosserieteile ganzflächig sorgfältig abzudecken. Die bisher eingesetzten klebrig ausgerüsteten PE- oder PP-Folien erfüllen aufgrund ihrer Steifigkeit nur bedingt diese Aufgabe.

Hier bietet sich der Einsatz von trägerlosen Haftklebebändern mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten an, die sich durch Viskoelastizität und Anschmiegsamkeit auszeichnen und ein Anpassungsvermögen zur unebenen Fläche besitzen.

Schutzfolien finden auch eine breite Anwendung bei Abdeckung von zahlreichen Möbel- oder Sportartikeln. Auch bei der Bearbeitung von Metallplatten beispielsweise beim Tiefziehen werden die Schutzfolien, die mit dem Metall tiefgezogen werden, eingesetzt.

Genauso denkbar sind selbstklebende Etiketten aus trägerlosen Haftklebebändern, bei denen eine Seite nicht klebrig eingestellt wurde. Diese Seite zeichnet sich durch eine gute Bedruckbarkeit aus. Außerdem läßt sich diese Etikettenseite einwandfrei beschriften oder nachbehandeln.

Ein interessantes Gebiet bildet der Einsatz von trägerlosen Haftklebebändern mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten (eine Seite wird nicht klebrig eingestellt) zur Herstellung von trägerlosen Pflastern. Im Vergleich mit kommerziellen Pflastern, wo ein Hotmelt oder eine lösemittelhaltige Haftklebmasse durch ein zeit- und kostenaufwendiges Verfahren auf ein Gewebe, Vlies oder eine Folie aufgebracht wird, zeichnen sich trägerlose Pflaster durch eine einfache Konstruktion aus.

Die JP 3 252 484 beschreibt ein Herstellungsverfahren eines doppelseitigen, auf beiden Seiten unterschiedlich haftklebenden Bandes, wobei ein polymerer Träger mit unterschiedlichen UV-vernetzba ren Haftklebemassen beschichtet wurde.

Aus der EP 0 197 662 sind doppelseitige Haftklebebänder mit einer tack-free Klebeschicht bekannt. Die Nichtklebfähigkeit der einen Klebeschicht wurde durch eine Vernetzung des carboxylgruppenhaltigen Basispolymers mit mehrwertigen Kationen erreicht.

Diese Klebebandkonstruktion zeigt die typischen Nachteile für trägerhaltige, doppelseitige Haftklebebänder wie die Steifigkeit und nicht genügende Elastizität. Aufgrund der Reaktion zwischen mehrwertigen kationischen Substanzen mit Carboxylsäuregruppen kann die Herstellung aus einem lösemittelfreien System nicht erfolgen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, die von den obigen Nachteilen freien trägerlosen Klebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten und ein Verfahren zu ihrer Herstellung bereitzustellen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie trägerlos sind und aus einer Mischung von lösemittelfreien carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzba ren Polymerisaten mit multifunktionellen strahlenaktivierba ren (Meth)acrylaten oder Acrylatoligomeren und einem Fotoinitiator nach flächiger Verteilung durch UV-Bestrahlung herstellbar sind.

Überraschenderweise ist festzustellen, daß die bestrahlte Seite stark haftklebend ausgebildet ist und die andere Seite des Bandes nur sehr schwach haftet.

Als carboxylgruppenhaltiges UV-vernetzba res Polymerisat wird erfindungsgemäß ein solches bevorzugt, daß durch Polymerisation aus folgenden Komponenten gebildet wird:

- 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)acrylate mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest
- 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest
- 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltiger (Meth)acrylate
- 0,05 bis 25 Gew.-% einer oder mehrerer Vinylcarbonsäuren
- 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer polymerisationsfähiger Fotoinitiatoren.

Geeignete Alkyl(meth)acrylate mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest werden aus der Gruppe Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Decyl-, und/oder Dodecyl(meth)acrylat ausgewählt. Besonders bevorzugt werden Isodecylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und Butylacry-

lat, die sich problemlos bis zu hohen Umsätzen copolymerisieren lassen.

Als Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest kommen vor allem Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat und/oder Propylmethacrylat in Frage, wobei Methylacrylat und Ethylacrylat besonders geeignet sind. Die beiden erwähnten Acrylate beeinflussen äußerst positiv die Weichmacherbeständigkeit der gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellten Haftklebebande.

Als hydroxylgruppenhaltige (Meth)acrylate, d.h. Ester der (Meth)acrylsäure werden die Hydroxyalkyl(meth)acrylate bevorzugt, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und/oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, die allein oder im Gemisch untereinander eingesetzt werden können.

Als Vinylcarbonsäure wird (Meth)acrylsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Vinyllessigsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Aconitsäure und/oder Itaconsäure bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Acrylsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure und Trichloracrylsäure.

Die polymerisationsfähigen Fotoinitiatoren, die in die Hauptkette eingebaut im fertigen Polymerisat UV-aktivierbare Vernetzungszentren bilden, bestehen vorteilhaft entweder aus Acetophenon- oder Benzophenonderivaten, die allein oder in Mischung untereinander eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind 4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl(2-hydroxy-2-propyl)-keton und 4-Methoxy-4'-acryloyloxybenzophenon.

Das carboxylgruppenhaltige UV-vernetzbare Polymerisat wird in an sich bekannter Weise aus o.e. Ausgangsmonomeren (Alkyl(meth)acrylate, hydroxylgruppenhaltiges (Meth)acrylat, Vinylcarbonsäure, polymerisationsfähiger Fotoinitiator) durch einen Polymerisationsprozeß in Ethylacetat formuliert. Als Radikalbildner dient AIBN in einer Konzentration von 0,4 Gew.-%. Die mit einem Feststoffgehalt von 50 Gew.-% resultierenden Polymerisate besitzen bei RT eine Viskosität von 1,0 bis 3,0 Pa·s.

Das Abdestillieren von Lösemitteln (Ethylacetat) erfolgt zuerst unter normalem Druck und danach unter Vakuum 20 mm Hg. Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen (Trocknung 2 h bei 125 °C) lag unter 1,5 Gew.-%.

Das resultierende lösemittelfreie Polymerisat ist bei 150 °C beschichtungsfähig und besitzt je nach Ausgangsrezeptur bei dieser Temperatur eine Viskosität von 0,7 bis 5,0 Pa·s.

Als multifunktionelles, strahlenaktivierbares (Meth)acrylat oder Acrylatoligomer werden bevorzugt multifunktionelle Acrylate oder Urethan-Acrylate, Polyester-Acrylate und/oder Polyether-Acrylate eingesetzt. Besonders bevorzugt sind multifunktionelle Acrylate wie 1,6-Hexandioldiacrylat und Pentaerythritoltriacrylat und multifunktionelle Urethan-Acrylate, Polyester-Acrylate oder Polyether-Acrylate werden durch Umsetzung entsprechender hydroxylgruppenhaltiger Urethane, Polyester oder Polyether mit Acryloylchlorid hergestellt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von trägerlosen Haftklebebändern mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten gemäß Anspruch 11.

Geeignete radikalische Fotoinitiatoren für die Polymerisation, die dem carboxylgruppenhaltigen, UV-vernetzbaren Polymerisat zugesetzt werden, werden aus der Gruppe der Benzil-Derivate, Benzoin-Derivate, Benzophenone, Dialkoxyacetophenone, Hydroxyalkylphenone,  $\alpha$ -Acryloxymester,  $\alpha$ -Halogenketone, Thioxanthone, Fluoren-Derivate und/oder Michlers Keton ausgewählt.

Das multifunktionelle strahlenaktivierbare (Meth)acrylat oder Acrylatoligomer wird dem carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzbaren Polymerisat in einem Anteil von 5 bis 25 Gew.-% und der radikalische Fotoinitiator in einem Anteil von 0,1 bis 6 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisates, eingesetzt.

Die Dicke der aus lösemittelfreiem, carboxylgruppenhaltigem, UV-vernetzbarem Polymerisat einschließlich multifunktionellem strahlenaktivierbarem (Meth)acrylat oder Oligomeracrylat und Fotoinitiator gebildeten Schicht liegt im Bereich 0,01 mm bis 2,0 mm, vorzugsweise 0,05 bis 1,0 mm.

Besonders geeignete Fotoinitiatoren zur Verkürzung der Zeit/der UV-initiierten Polymerisation sind u.a. Benzophenon, Michlers Keton und 1-Hydroxycyclohexylphenylketon.

Durch entsprechende Wahl der Strahlenquelle, Fotoinitiatorart und -konzentration, sowie der Funktionalität und Reaktivität des polymerisationsfähigen Fotoinitiators und des multifunktionellen strahlenaktivierbaren (Meth)acrylates oder Acrylatoligomers können die Bestrahlungszeiten und damit verbundene Beschichtungsgeschwindigkeiten eingestellt werden. Die Bestrahlung wird mit UV-Lampe, UV-Laser oder Sonnenlicht durchgeführt.

Das carboxylgruppenhaltige, lösemittelfreie, UV-vernetzbare Polymerisat wird bei RT mit einem multifunktionellen, strahlenaktivierbaren (Meth)acrylat oder Acrylatoligomer und radikalischem Fotoinitiator homogenisiert. Die Viskosität des so erhaltenen Gemisches liegt bei RT bei 0,5 bis 2,5 Pa·s und ist für den Beschichtungsprozeß besonders geeignet.

Die Beschichtung kann im direkten Auftrag z.B. durch Rakeln, Rollen, Walzen oder mittels Düsen erfolgen. Beim indirekten Auftrag, d.h. im Transverfahren, können die ein multifunktionelles strahlenaktivier-



bares (Meth)acrylat oder Acrylatoligomer und radikalischen Fotoinitiator enthaltenden Polymerisate in üblicher Weise zunächst auf einen nicht haftenden Träger z.B. siliconisiertes Papier, siliconisierte Folie, aufgebracht, bestrahlt und als trägerloses Haftklebeband mit einer Abdeckung abgewickelt werden.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren enthaltenen trägerlosen Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten werden zur Herstellung von selbstklebenden Schutzfolien, Etiketten und trägerlosen Pflastern verwendet.

Die Erfindung wird nachstehend anhand folgender Beispiele erläutert:

#### Beispiel 1:

10

100 g eines lösemittelfreien, carboxylgruppenhaltigen, UV-vernetzbaren Polymerisates aus 85 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat, 5 Gew.-% Methylacrylat, 6 Gew.-% Acrylsäure, 1 Gew.-% 2-Hydroxyethylacrylat und 3 Gew.-% 4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl-(2-hydroxy-2-propyl)-keton wurden mit 20 g eines multifunktionalen Oligomeracrylats Uvecryl 220 und 2 g Fotoinitiator Irgacure 184 abgemischt. (Viskosität bei RT: 1,8 Pa·s), auf eine Dehäsivfolie mit ca. 200 µm beschichtet und durch Bestrahlung mit einer UV-Lampe vernetzt. Das mit der UV-Lampe bestrahlte Muster ist 50 mm x 150 mm groß.

15

Es wurden bei der UV-Bestrahlung folgende Bedingungen eingehalten:

20

|                                  |                                     |
|----------------------------------|-------------------------------------|
| UV-Quelle:                       | UV-Lampe UVRC 500 (Leistung: 500 W) |
| Bestrahlungszeit:                | 20 Sekunden                         |
| Bestrahlungsabstand:             | 50 mm                               |
| (UV-Lampe/bestrahlte Oberfläche) |                                     |

25

Es resultierte eine trägerlose Haftklebeschicht mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten mit ausgezeichnete thermischer Belastbarkeit und weitgehender Resistenz gegen organische Lösemittel. Die bestrahlte Klebebandseite besitzt im Vergleich zu der anderen Seite des Klebebandes eine viel stärkere Haftung. Die nach AFERA 4001 ermittelten Klebkraftwerte bei 20 °C liegen bei 7,5 N (bestrahlte Seite) und bei 1,0 N (andere Seite). Die nach AFERA 4015 ermittelten Klebkraftwerte bei 70 °C liegen bei 5,5 N (bestrahlte Seite) und bei 0,5 N (andere Seite). Das 25 mm x 25 mm grosse Muster hat sich nach einer Woche Lagerung in Aceton nicht gelöst.

30

#### Beispiele 2 bis 16:

35

Nach der Vorschrift im Beispiel 1 werden die aus den in den Tabellen 1 und 2 aufgeführten Ausgangskomponenten gewonnenen Polymerisate nach der Abmischung entsprechend beschichtet und UV-Strahlen ausgesetzt.

Die Prüfergebnisse der daraus resultierenden trägerlosen Haftklebebänder mit einer Dicke bei allen Beispielen von 200 µm werden in der Tabelle 3 zusammengefasst.

40

#### Beispiel 17:

Dieses Beispiel betrifft die Verwendung eines erfindungsgemäßen Haftklebebandes als Schutzfolie.

45

Aus dem nach Beispiel 1 hergestellten Muster wurden drei trägerlose 15 mm x 100 mm große Haftklebestreifen ausgeschnitten und auf die Substrate: Glas, PP und PE vollflächig mit klebrigerer Seite aufgeklebt. Getestet wurde die Klebkraft (nach AFERA 4015) nach 10', 1 h, 24 h und 7 Tagen. Die Klebkraftwerte werden tabellarisch zusammengefasst:

50

| Kontaktzeit | Klebkraft auf... [N/15 mm] |     |     |
|-------------|----------------------------|-----|-----|
|             | Glas                       | PP  | PE  |
| 10'         | 3,5                        | 2,5 | 1,5 |
| 1 h         | 4                          | 2,5 | 2   |
| 24 h        | 4,5                        | 3   | 2,5 |
| 1 Woche     | 4,5                        | 3   | 2,5 |

55

Das aufgeklebte trägerlos Haftklebeband läßt sich problem- und rückstandslos von den drei geprüften Materialien entfernen. Die gemessenen Klebkraftwerte liegen als Funktion der Verklebungszeit bei hier verwendeten Substraten auf einem relativ konstanten Niveau, was u.a. derartige trägerlose Haftklebbänder für die Anwendung als Schutzfolien prädestiniert.

5

#### Abkürzungsverzeichnis

|    |          |   |
|----|----------|---|
|    | APS      | - $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure  |
|    | AS       | - Acrylsäure  |
| 10 | BA       | - Butylacrylat  |
|    | BP       | - Benzophenon   |
|    | EA       | - Ethylacrylat  |
|    | 2-EHA    | - 2-Ethylhexylacrylat   |
|    | HDDA     | - 1,6-Hexandioldiacrylat  |
| 15 | 2-HEA    | - 2-Hydroxyethylacrylat   |
|    | 2-HPA    | - 2-Hydroxypropylacrylat  |
|    | 2-HPMA   | - 2-Hydroxypropylmethacrylat  |
|    | I 184    | - Irgacure 184 (Fotoinitiator der Fa. Ciba-Geigy: 1-Hydroxy-cyclohexylphenylketon)            |
|    | IDA      | - Isodecylacrylat   |
| 20 | MA       | - Methylacrylat   |
|    | MABP     | - 4-Methoxy-4'-acryloyloxybenzophenon   |
|    | MK       | - Michlers Keton  |
|    | P 36     | - Uvecryl 36 (Fotoinitiator der Fa. UCB auf Benzophenon-Basis)                                |
|    | PETA     | - Pentaerythritoltriacrylat   |
| 25 | TCIAS    | - Trichloracrylsäure  |
|    | U 220    | - Uvecryl 220 (hexafunktionelles Urethanacrylat der Fa. UCB)                                  |
|    | ZLI 3331 | - Fotoinitiator der Fa. Ciba-Geigy (4-(2-Acryloyloxyethoxy)-phenyl(2-hydroxy-2-propyl)-keton) |

30

35

40

45

50

55

Tabelle 1 : Zusammensetzung der carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzbar Polymerisate

| Beispiel | C <sub>4</sub> -C <sub>12</sub> Alkyl(meth)-<br>acrylat (Gew.-%) |       | C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> Alkyl(meth)-<br>acrylat (Gew.-%) |      | Hydroxy(meth)acrylat<br>(Gew.-%) |       | Vinylcarbonsäure<br>(Gew.-%) |        | Polymerisationsfähiger<br>Fotoinitiator (Gew.-%) |       |     |         |      |      |
|----------|--|-------|---|------|----------------------------------|-------|------------------------------|--------|--|-------|-----|---------|------|------|
|          | IDA  | 2-EHA | DA  | MA   | EA                               | 2-HEA | 2-IPA                        | 2-HPMA | AS   | TCIAS | APS | ZLX3331 | P 36 | MADP |
| 2        | 61   | -     | -   | 29   | -                                | -     | 1                            | -      | 6  | -     | -   | 3       | -    | -    |
| 3        | -  | 60    | 20  | -    | 10                               | 6     | -                            | -      | -  | 3     | -   | -       | -    | 1    |
| 4        | -  | 40    | -   | -    | 30                               | -     | -                            | 20     | -  | -     | 5   | -       | 5    | -    |
| 5        | -  | -     | 58  | 5    | 5                                | 10    | 5                            | -      | 15   | -     | -   | 2       | -    | -    |
| 6        | -  | 52,5  | -   | 15   | -                                | -     | -                            | 30     | 2  | -     | -   | 0,5     | -    | -    |
| 7        | 40   | -     | -   | -    | 25                               | -     | 25                           | -      | -  | -     | 7   | -       | 2    | 1    |
| 8        | 51   | -     | -   | 20   | -                                | 15    | -                            | 5      | -  | 5     | -   | -       | 4    | -    |
| 9        | -  | -     | 82  | 5    | -                                | 5     | -                            | -      | 6,5  | -     | -   | -       | -    | 1,5  |
| 10       | -  | 60    | -   | -    | 7                                | -     | 12,5                         | -      | 8  | 2     | -   | 2,5     | -    | -    |
| 11       | 35   | -     | 35  | 10   | -                                | -     | -                            | 11     | 3  | -     | 4   | -       | -    | 2    |
| 12       | 20   | 40    | -   | -    | 10                               | 20    | -                            | -      | -  | 7     | -   | 1       | 2    | -    |
| 13       | -  | 60    | -   | 15,5 | -                                | 5     | -                            | 10     | 2  | 6     | -   | 1,5     | -    | -    |
| 14       | 40   | -     | 40  | -    | 6                                | -     | 8                            | -      | 1  | -     | -   | -       | -    | 5    |
| 15       | 70   | -     | -   | -    | 19                               | 3     | -                            | -      | 3  | -     | 3   | 1       | -    | 1    |
| 16       | -  | 50    | -   | -    | 28                               | -     | -                            | 16     | 3  | 1     | -   | 2       | -    | -    |

Tabelle 2 : Rezeptur der UV-bestrahlten Gemische

| Polymerisat<br>aus dem | Mehrfunktionelles strahlenaktivierbares<br>(Meth)acrylat/Acrylatoligomer |        |          |      | Fotoinitiator |       | [Gew.-%] |
|------------------------|--|--------|----------|------|---------------|-------|----------|
|                        | [Gew.-%]   |        | [Gew.-%] |      | [Gew.-%]      |       |          |
| Beispiel               | U 220  | I HDDA | 179      | PETA | BP            | I 184 | MK       |
| 2                      | 15   | -      | -        | -    | -             | 2     | -        |
| 3                      | 5  | 5      | -        | -    | -             | -     | 1        |
| 4                      | 20   | -      | -        | 5    | 3             | -     | -        |
| 5                      | -  | 15     | -        | -    | -             | 2,5   | -        |
| 6                      | -  | -      | -        | 12   | -             | -     | 2        |
| 7                      | 7  | -      | -        | -    | 6             | -     | -        |
| 8                      | 25   | -      | -        | -    | 0,5           | -     | -        |
| 9                      | 5  | 10     | -        | 5    | 1             | 1,5   | -        |
| 10                     | -  | -      | -        | 20   | -             | 3     | -        |
| 11                     | -  | 6      | -        | 4    | -             | 1     | 1        |
| 12                     | 13   | -      | -        | -    | 5             | -     | -        |
| 13                     | 20   | -      | -        | -    | -             | 0,8   | 0,2      |
| 14                     | 15   | 2      | -        | 3    | 2,5           | -     | -        |
| 15                     | -  | -      | -        | 15   | -             | 2,5   | 0,5      |
| 16                     | 18   | -      | -        | 2    | -             | -     | 2,5      |

Tabelle 3

| Gemessene Eigenschaften der trägerlosen Haftklebebänder |          |                                 |        |              |        |                             |
|---|----------|---------------------------------|--------|--------------|--------|-----------------------------|
| 5   | Beispiel | Klebkraft (nach AFERA 4015) [N] |        |              |        | Beständigkeit gegen Aceton* |
|   |          | bestrahlte Seite                |        | andere Seite |        |                             |
|   |          | 20 ° C                          | 70 ° C | 20 ° C       | 70 ° C |                             |
| 10  | 2        | 12                              | 8,5    | 3,5          | 2      | gut                         |
|   | 3        | 18,5                            | 9,5    | 4,5          | 3      | gut                         |
|   | 4        | 8                               | 6,5    | 2            | 1,5    | gut                         |
|   | 5        | 13                              | 8      | 3,5          | 2,5    | gut                         |
| 15  | 6        | 15                              | 10     | 4            | 2      | gut                         |
|   | 7        | 11,5                            | 7      | 2,5          | 1,5    | gut                         |
|   | 8        | 10,5                            | 6      | 2            | 1      | gut                         |
|   | 9        | 21                              | 13,5   | 6            | 3,5    | gut                         |
| 20  | 10       | 16                              | 10     | 5            | 3,5    | gut                         |
|   | 11       | 14,5                            | 9,5    | 3,5          | 2      | gut                         |
|   | 12       | 11                              | 7,5    | 2,5          | 1,5    | gut                         |
|   | 13       | 9                               | 6,5    | 1,5          | 1      | gut                         |
|   | 14       | 10,5                            | 6      | 2            | 1,5    | gut                         |
|   | 15       | 13                              | 9,5    | 4,5          | 2      | gut                         |
|   | 16       | 12,5                            | 9      | 4            | 2,5    | gut                         |

25 \*) Aus dem trägerlosen Haftklebeband wird ein Muster (25 mm x 25 mm) ausgeschnitten und eine Woche bei Raumtemperatur in Aceton gelagert. Beurteilt wurde visuell der Materialschwund d.h. die Löslichkeit bzw. die Volumenvergrößerung (Quellbarkeit) des geprüften Musters in Aceton.

30 Die experimentelle Bestimmung der Klebkraft bei 20 °C und 70 °C der direkt bestrahlten und unteren Seite des trägerlosen Haftklebebandes sowie seine Beständigkeit gegen Aceton zeigt eindeutig, daß sich die erfindungsgemäßen Endprodukte durch eine gute thermische Belastbarkeit und weitgehende Resistenz gegen organische Lösemittel (Aceton) auszeichnen. Nach 7tägiger Lagerung in Aceton war keine vollständige Auflösung eingetreten.

### 35 Patentansprüche

- 40 1. Haftklebebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten, dadurch gekennzeichnet, daß sie trägerlos sind und aus einer Mischung von lösemittelfreien carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzba-  
ren Polymerisaten mit multifunktionellen strahlenaktivierbaren (Methacrylaten) oder Acrylatoligomeren und einem Fotoinitiator nach flächiger Verteilung durch UV-Bestrahlung herstellbar sind.
- 45 2. Haftklebebänder nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die bestrahlte Seite stärker haftkle-  
bend ist als die andere Seite des Bandes ausgebildet ist.
- 50 3. Haftklebebänder nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,  
daß das lösemittelfreie carboxylgruppenhaltige UV-vernetzbare Polymerisat aus
  - 40 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)acrylate mit 4 bis 12 C-Atomen im Alkylrest
  - 5 bis 40 Gew.-% eines oder mehrerer Alkyl(meth)acrylate mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest
  - 1 bis 30 Gew.-% eines oder mehrerer hydroxylgruppenhaltigen (Meth)acrylate
  - 0,05 bis 25 Gew.-% einer oder mehrerer Vinylcarbonsäuren
  - 0,01 bis 5 Gew.-% eines oder mehrerer polymerisationsfähiger Fotoinitiatoren
 gebildet wird.
- 55 4. Haftklebebänder nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat mit 4  
bis 12 C-Atomen im Alkylrest aus der Gruppe Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, 2-Ethylhexyl-,  
Isooctyl-, 2-Methylheptyl-, Nonyl-, Decyl- und/oder Dodecyl(meth)acrylat ausgewählt ist.

5. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkyl(meth)acrylat mit 1 bis 3 C-Atomen im Alkylrest ein Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat und/oder Propyl(meth)acrylat ist.
- 5 6. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenhaltiges (Meth)acrylat ein 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und/oder 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat eingesetzt wird.
7. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Vinylcarbonsäuren (Meth)acrylsäure,  $\beta$ -Acryloyloxypropionsäure, Vinylessigsäure, Trichloracrylsäure, Dimethylacrylsäure, Crotonsäure, Fumarsäure, Aconitsäure und/oder Itaconsäure eingesetzt werden.
- 10 8. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der polymerisationsfähige Fotoinitiator aus der Gruppe der Acetophenone und/oder Benzophenone ausgewählt wird.
- 15 9. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als mehrfunktionelles, strahlenaktivierbares (Meth)acrylat oder Acrylatoligomer mehrfunktionelle Acrylate oder Urethan-Acrylate, Polyester-Acrylate und/oder Polyether-Acrylate eingesetzt sind.
- 20 10. Haftklebeebänder nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Konzentration des mehrfunktionellen strahlenaktivierbaren (Meth)acrylat oder Acrylatoligomers von 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisats beträgt.
- 25 11. Verfahren zur Herstellung von trägerlosen Haftklebeebändern mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche durch Mischen von lösemittelfreien carboxylgruppenhaltigen UV-vernetzbaren Polymerisaten mit mehrfunktionellen strahlenaktivierbaren (Meth)acrylaten oder Acrylatoligomeren und einem Fotoinitiator, flächige Verteilung und UV-Bestrahlung dieser Mischung.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein Fotoinitiator aus der Gruppe der Benzyl-Derivate, Benzoin-Derivate, Benzophenone, Dialkoxyacetophenone, Hydroxyalkylphenone,  $\alpha$ -Acyloxymester,  $\alpha$ -Halogenketone, Thioxanthone, Fluorenon-Derivate und/oder Michlers Keton eingesetzt wird.
- 35 13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 und 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Fotoinitiator in einer Konzentration von 0,1 bis 6,0 Gew.-%, bezogen auf die Menge des Polymerisates, eingesetzt wird.
- 40 14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß die UV-Bestrahlung mit UV-Lampe, UV-Laser oder Sonnenlicht durchgeführt wird.
- 45 15. Verwendung der trägerlosen Haftklebeebänder mit unterschiedlicher Haftung auf beiden Seiten nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche zur Herstellung von selbstklebenden Etiketten, Schutzfolien oder trägerlosen Pflastern.

45

50

55



Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 94 10 6388

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |  |  |
|---|---|--|--|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft<br>Anspruch                           | KLASSIFIKATION DER<br>ANMELDUNG (Int.Cl.5) |
| X   | DATABASE WPI<br>Week 9236,<br>Derwent Publications Ltd., London, GB;<br>AN 92-295733<br>& JP-A-4 202 586 (NITTO DENKO CORP) 23.<br>Juli 1992<br>* Zusammenfassung * | 1, 11, 13,<br>15                               | C09J7/00<br>C09J4/06<br>A61L15/58          |
| A   | EP-A-0 194 706 (BANDO CHEMICAL INDUSTRIES)<br>* Zusammenfassung *   | 1, 3   |  |
| A   | GB-A-2 048 274 (NATIONAL STARCH)  | 1  |  |
| A   | EP-A-0 313 071 (NICHIBAN CO LTD.)   | 3  |  |
| A   | EP-A-0 084 220 (MINNESOTA MINING AND MFG.<br>COMPANY)<br>* Seite 3, Zeile 1 - Zeile 9 *<br>* Seite 5, Absatz 2 *  | 3  |  |
| A, D  | EP-A-0 197 662 (MINNESOTA MINING AND MFG.<br>COMPANY)   |  |  |
|   |   |  | RECHERCHIERTE<br>SACHGEBIETE (Int.Cl.5)    |
|   |   |  | C09J                                       |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |  |  |
| Recherchenort<br>DEN HAAG   |   | Abschlußdatum der Recherche<br>30. August 1994 | Prüfer<br>Girard, Y                        |
| <b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</b><br>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer<br>anderen Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur<br>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder<br>nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>A : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes<br>Dokument |   |  |  |